

10/531831

Express Mail Label No. EV626826055US

JC12R PCT/PTC 18 APR 2005

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: SEONG HO YOON, ET AL

)

For: FIBROUS NANO-CARBON AND PREPARATION METHOD)
THEREOF)

CLAIM FOR PRIORITY

Mail Stop PCT
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicants hereby claim the benefits of the filing date of October 17, 2002 to Korean Patent Application No. 10-2002-0063641, filing date of July 18, 2003 to Korean Patent Application No. 10-2003-0049472 and filing date of July 18, 2003 to Korean Patent Application No. 10-2003-0049473 under provisions of 35 U.S.C. 119 and the International Convention for the protection of Industrial Property.

If any fees are due with regard to this claim for priority, please charge them to Deposit Account No. 06-1130.

Respectfully submitted,

CANTOR COLBURN LLP

By



Jae Y. Park

Reg. No. (See Attached)

Cantor Colburn LLP

55 Griffin Road South

Bloomfield, CT 06002

Telephone: (860) 286-2929

Fax: (860) 286-0115

PTO Customer No. 23413

Date: April 18, 2005

BEST AVAILABLE COPY



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

출원번호 : 10-2002-0063641
Application Number

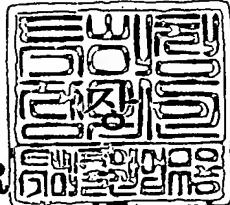
출원년월일 : 2002년 10월 17일
Date of Application OCT 17, 2002

출원인 : (주)넥센나노텍
Applicant(s) NEXEN NANOTEC Co., Ltd

2003 년 10 월 17 일

특허청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】 명세서 등 보정서

【수신처】 특허청장

【제출일자】 2003.07.31

【제출인】

【명칭】 (주)넥센나노텍

【출원인코드】 1-2002-034011-1

【사건과의 관계】 출원인

【사건의 표시】

【출원번호】 10-2002-0063641

【출원일자】 2002.10.17

【심사청구일자】 2002.10.17

【발명의 명칭】 2 개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 성유상 나노탄소
제조법

【제출원인】

【접수번호】 1-1-2002-5252898-50

【접수일자】 2002.10.17

【보정할 서류】 명세서등

【보정할 사항】

【보정대상항목】 별지와 같음

【보정방법】 별지와 같음

【보정내용】 별지와 같음

【취지】

특허법시행규칙 제13조·실용신안법시행규칙 제8조의 규정에의하여 위와 같 이 제출합니다. 제출인
(주)넥센나노텍 (인)

【수수료】

【보정료】 5,000 원

【추가심사청구료】 0 원

【기타 수수료】 0 원

【합계】 5,000 원

【첨부서류】 1. 보정내용을 증명하는 서류_1통 2. 기타첨부서류[대리인에 의하여 절차를 밟는 경우 그 대리권을 증명 하는 서류]_1통

【보정대상항목】 요약**【보정방법】** 정정**【보정내용】**

본 발명은, 탄소원자 97% 이상으로 구성되어 있는 물질로서 탄소원자의 sp^2 하이브리드(Hybridization) 결합으로 형성된 탄소원자의 육각망면(Carbo hexagonal plane)의 적층상으로 형성된 흑연과 유사한 구조를 지니며, 엑스선 회절법으로 측정한 탄소육각망면간의 거리가 0.3360 나노미터 내지는 0.3700나노미터를 지니며 탄소망면의 적층의 크기가 최소한 4층이상 (즉 1.5 나노미터 이상)을 지니며, 에스펙트비(Aspect ratio: 섬유길이/섬유경)가 10이상인 섬유상을 나타내며, 섬유직경의 평균치가 5 나노미터 이상 500나노미터(nm) 미만을 지니는 섬유상 나노탄소 2개가 섬유간의 입자간력 및 일부 생성된 파이로카본(열분해 탄소)에 의해 쌍으로 접촉하여 구성된 2개의 나노파이버의 쌍으로 이루어진 탄소나노파이버 및 그 제조법에 관한 것이다. 연속된 중공을 지니지 않는 섬유상 탄소로서 2개의 섬유가 연속적으로 쌍으로 접촉하여 하나의 탄소나노파이버로서 이루어진 것은 현재까지 알려진 바가 없는 초유의 것이다. 본 발명자는 담체에 담지하지 않은 철 및 철계의 합금촉매를 사용하여 섬유상 나노탄소의 생성 시 1개의 철입자가 2개로 분리되어 독립적으로 섬유를 생성, 성장하면서 상호 입자간력 및 일부 생성되는 파이로카본에 의해 두개의 섬유가 최근접한 상태로 일체화되어 생성된 나노파이버의 쌍으로 이루어진 탄소나노파이버의 제조에 성공하였다.

【보정대상항목】 식별번호 1

【보정방법】 정정

【보정내용】

도면1은 실시예1에 의해 제조한 2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상 나노탄소의 고분해 주사형 전자 현미경 사진

【보정대상항목】 식별번호 2

【보정방법】 정정

【보정내용】

도면2은 실시예1에 의해 제조한 섬유상 나노탄소의 고분해투과 전자 현미경 사진

【보정대상항목】 식별번호 3

【보정방법】 정정

【보정내용】

본 발명은 고분자 복합재료, 연료전지용 촉매의 담체, 유기단위반응의 촉매의 담체, 메탄 및 수소의 가스 저장재, 리튬 2차 전지의 전극재 및 도전재, 고용량 전기 2중층 캐파시터의 전극재 등으로 사용되어질 수 있는, 탄소원자 97% 이상으로 구성된 물질로서 탄소원자의 sp^2 하이브리드(Hybridization) 결합으로 형성된 탄소육각망면(Carbon hexagonal plane)의 적층상으로 형성된 흑연과 유사한 구조를 지니면서 엑스선회절법으로 측정한 탄소육각망면간의 거리가 0.3360 나노미터 내지는 0.3700나노미터를 지니며 탄소망면의 적층의 크기가 최소한 4층이상 (즉 1.5 나노미터 이상)을 지

니며, 에스펙트비 (Aspect ratio: 섬유길이/ 섬유경)가 10이상인 섬유상을 나타내며, 섬유경의 평균이 5나노미터 이상 500나노미터 (nm) 미만을 지니는 연속된 중공을 지니지 않는 2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소의 제조법에 관한 것이다.

【보정대상항목】 식별번호 5

【보정방법】 정정

【보정내용】

섬유상 나노탄소 (Filamentous nano-carbon), 탄소 나노파이버 (Carbon nanofiber or Graphite nanofiber) 탄소나노튜브 및 촉매를 이용한 제조법에 관하여는 다수의 특허와 논문에 공지되어 있다. 예를 들면 미국의 엑손엔드리서치회사는 일산화탄소 및 탄화수소류를 철산화물 또는 철 또는 니켈 등의 촉매를 사용하여 섭씨 540도 내지 섭씨 800도의 온도에서 열분해 처리함으로써 생성된 섬유의 길이가 1 미크로미터 이상의 섬유상 탄소를 얻는 법을 발표하였다;(미국특허4,565,683) 또한 미국의 하이페리온캐탈리틱인터네셔널회사(Hyperion Catalytic International Inc.)는 자사의 특허 (예를 들면 일본 公開特許公報 62-5000943)에서 다층 탄소나노튜브 즉 튜블라 구조의 카본 나노파이버에 관하여 섬유축 방향으로 평행으로 배향하며 섬유의 내부에 튜브의 구조(튜브의 직경 5나노미터)를 지닌 탄소망면의 층면이 8 내지는 15층 정도로 이루어진 섬유경 10 내지는 15 나노미터를 지니는 탄소나노튜브를 발표한 바 있다. 또한 미국의 베이커 및 로드리게즈 등은 철, 니켈, 코발트 등의 촉매를 주로 사용하여 500도에서 700도 사이의 온도에서 탄화수소를 열분해하여 표면적이 $50 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 탄소나노파이버 및 그 제조법을 공표한 바 있다. 독일의 봄 교수 및 일본의 무라야마 씨 그리고 미국의 로드리게즈 씨 등도 철, 코발트, 니켈의 천이금속 내지는 그 합금축

매를 사용하여 이를 열분해함으로써 섬유상의 나노탄소 및 탄소나노파이버의 제조에 관하여 발표한 바있다. (Boehm, Carbon, 11, 583 (1973), H.Murayama, T.Maeda, Nature, 245, 791, Rodriguez, N.M. 1993. *J. Mater. Res.* 8: 3233)).

【보정대상항목】 식별번호 7

【보정방법】 정정

【보정내용】

탄소나노튜브는 그 구조에서 탄소육각망면이 섬유축 방향에 평행으로 배열한 구조로서 내부에 0.4 나노미터 이상의 튜브형태의 공간을 지니고 있는 구조로 되어 있다. 탄소나노튜브는 탄소의 육각망면이 한장으로 되어 있는 단층탄소나노튜브와 다층으로 이루어져 있는 다층탄소나노튜브로 분류될 수 있으며, 단층 나노튜브는 섬유경이 0.7~5 나노미터 다층나노튜브는 섬유경이 2.5~50 나노미터 정도를 지니고 있는 것으로 알려져 있다.

【보정대상항목】 식별번호 8

【보정방법】 정정

【보정내용】

이런 탄소나노튜브에 비하여 섬유상 나노탄소 혹은 탄소나노파이버는 탄소의 육각망면이 섬유축에 대하여 직각으로 배열하여 있는 구조 (칼럼나구조 혹은 플레이트리트 구조) 및 섬유축에 대하여 일정한 경사를 지니고 있는 구조 (깃털구조 혹은 헤링본 구조, 출처: Rodriguez, N.M. 1993.

J. Mater. Res. 8: 3233))를 지니고 있으며, 섬유의 내부에 나노튜브와 같은 튜브의 공간을 나타내지 않는 것을 특징으로 들 수 있다. 섬유상 나노탄소의 제조는 일반적으로 철, 니켈, 코발트 등의 VIB 족의 금속을 주축매로 사용하여 일산화탄소 및 탄화수소류를 촉매열분해 시켜 생성하는 것을 특징으로 하고 있다.

【보정대상항목】 식별번호 9

【보정방법】 정정

【보정내용】

탄소나노튜브가 가지는 나노 혹은 수십나노미터의 사이즈 크기를 특징으로 하여 많은 신규의 응용, 예를 들면 투명성을 지닌 전도성 도료 (ITO 대체 도료) 및 복합재료 원료, 전자방출원, 나노소자, 수소저장재, 바이오 등의 신규응용이 기대되고 있다. 섬유상 나노탄소 및 탄소나노파이버는 고용량의 수소저장성이 알려져 주목을 모았었다. 그러나 수소저장의 경우, 미국의 베이커 및 로드리게즈씨가 나노파이버를 이용하여 40~63 중량 %의 수소를 흡장한다는 경이적인 결과를 발표하였으나 (예를 들면 미국특허6,159,538) 이후 다수의 실험학자들의 검정에 의해 재현성이 없슴이 밝혀지고 있다. (예를 들면 미국 에너지성 보고서 ; Herringbone구조의 카본나노파이버와 활성탄을 이용한 고압수소흡장실험; DOE Report, IEA Task 12: Metal Hidride and carbon for Hydrogen Storage 2001, Project No. C-3 Leader: Richard Chahine (Canada), Assessment of Hydrogen Storage on Different Carbons). 그러나, 상기의 보고서 및 기타의 논문에서도 유사한 비표면적을 지닌 통상의 활성탄에 비해 10배가파스칼 이상의 고압에서 수소를 흡장할 경우, 탄소나노파이버가 활성탄에 비해 2배이상의 수소를 흡장할 수 있는 능력이 있는 것을 보고 하였다. (예를 들면, R. Stroebel

et al. J. Power Sources, 84, (1999), 221). 이런 탄소나노파이버의 고압에서의 수소의 흡장이유는 아직 밝혀지지 않고 있다. 그러나, 리튬 이온전지의 부극재, 연료전지의 전극담체, 공기전지의 전극담체로서는 아직 충분히 응용의 가능성이 기대되어지고 있다.

【보정대상항목】 식별번호 11

【보정방법】 정정

【보정내용】

도면 1 및 2에는 실시예 1에서 제조한 극미세 섬유상 나노탄소의 고분해능주사형 전자현미경 및 투과형전자현미경의 사진을 나타내었다. 도면에서 나타난 바와 같이 제조한 2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소는 판상의 섬유형태를 지닌 플레이트리트 구조의 2개의 나노파이버가 섬유의 형성 시부터 쌍으로 근접하여 일체화된 1개의 나노파이버의 형태를 지니고 있음을 알 수 있다. 2개의 나노파이버는 상호의 입자간력 및 일부 형성되는 파이로카본에 의해 서로 독립성을 잃고 독립된 한개의 나노파이버의 형태를 지니고 있다. 도면 2에 나타난 바와 같이 2개의 섬유의 근접내지는 접착형태에 의해 전체적으로 플레이트리트 구조 내지는 헤링본구조를 지니고 있음을 알 수 있다. 실시예 1에 나타낸 2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소는 평균 100~200 나노미터의 입경을 지니고 있으며, 제조 후 별도의 열처리없이도 탄소육각망면의 면간거리가 0.3363 나노미터의 극히 높은 흑연구조를 지님을 알 수 있었다. 또한 그림 2의 투과형 전자현미경 사진에 나타난 바와 같이 표면에 다량의 탄소의 선단면 (Edge planes)이 발달한 구조를 지닌 독특한 탄소 나노파이버임을 알 수 있다.

【보정대상항목】 식별번호 12**【보정방법】** 정정**【보정내용】**

도면 1에 나타난 바와 같이, 2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소의 생성은 철 또는 철계 합금의 촉매입자가 2개의 쌍으로 분리되면서 최근의 거리에서 독자적으로 생성된 2개의 탄소나노파이버가 상호의 입자간력 및 일부 표면에 생성되는 파이로카본에 의해 서로 접착된 상태의 2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소가 형성되는 것으로 추측된다. 특히 2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소는 발달한 흑연구조을 지니고 있어, 전도성 도료, 잉크, 필름, 코팅제, 복합재의 제조에 응용이 가능하며, 발달한 흑연면을 이용한 촉매의 담체, 리튬이온전지의 전극재, 전기이중층 캐파시터의 전극재로서의 사용이 기대된다.

【보정대상항목】 식별번호 14**【보정방법】** 정정**【보정내용】**

상기의 2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상 나노탄소는 기존의 나노탄소제와는 다른 생성기구로 제조된다. 이하 상기의 2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상 나노탄소의 제조방법 및 생성기구를 기술한다.

【보정대상항목】 식별번호 15

【보정방법】 정정

【보정내용】

일반적으로 촉매활성이 있는 금속을 미세하게 담체위에 분산하는 방법으로는 금속화합물의 이온배위자와 담체의 산소 혹은 기타 헤테로원소의 배위자와의 강한 결합 혹은 이온교환성 등에 의해 형성되게 된다. 이런 성질을 나타내는 대표적인 예로서는 초산 및 질산철을 알루미나 담체에 분산시켜 환원하는 것을 예로 들 수 있다. 섬유상 나노탄소를 촉매를 사용하여 가스를 열분해 시켜 제조하는 방법은 수많은 예가 알려져 있으며, 일반적으로 사용되어지는 촉매금속 입자의 외경이 제조된 섬유의 섬유경을 결정하는 것으로 추측되어지고 있다. 그러나, 알루미나를 촉매의 담체로 사용하여 섬유상 나노탄소를 제조할 경우, 일반적으로 입경이 100 미크로미터 이상의 알루미나 담체를 섬유상 탄소로부터 제거하여야 일반적인 응용에 사용되어질 수 있다. 알루미나의 제거는 초강산에서 장시간 처리하거나, 섭씨 2800도 이상의 열처리에 의해 제거되어지므로 실제 공정에서 알루미나를 완전히 제거하는 것은 매우 어려운 것으로 알려져 있다. 또한 금속박막을 사용하여 탄소나노파이버 및 탄소나노튜브를 제조하는 공정은 비교적 수직으로 성장한 평균경이 일정한 탄소나노튜브와 탄소나노파이버를 얻을 수 있는 장점이 있으나, 연속공정으로 생산하더라도 촉매가 박막으로 구성되어 있으므로 생성되는 탄소나노파이버 및 탄소나노튜브의 절대량이 작아 대량생산에는 막대한 시설을 사용하여야 하므로 대량소비를 위한 탄소나노튜브 및 탄소나노파이버의 생산에는 적합하지 않다.

【보정대상항목】 식별번호 16

【보정방법】 정정

【보정내용】

본 발명자들은, 이렇게 경제적으로 부담이 큰 담체를 사용하지 않고 탄소나노파이버를 대량으로 제조하는 방법을 거듭 연구하는 과정에서, 일산화탄소와 반응성이 큰 철을 주축매로 사용하며, 반대로 온도 조건에서 상기의 가스에 활성을 거의 지니지 않는 니켈, 망간, 코발트 및 몰리브덴을 합금상에서 철 미세입자의 고분산용 금속으로 사용하여 측매를 제조한 후, 이를 비교적 저온에서 장시간 수소분압의 분위기로 환원 하므로써 철측매가 5~500 나노미터의 크기로 1차 세그레게이션 되도록 유도할 때, 평균적으로 6각형으로 분리된 철입자가 반응가스와 반응하면서 가운데가 정확히 2분 되면서 독립적으로 섬유를 성장시키는 것을 발견하였다. 이렇게 평행으로 측근접하여 성장하는 나노섬유는 상호간의 입자간력 및 일부 생성되는 파이로카본에 의해 접착되어 쌍으로 이루어져 있으나 상호간의 독립성을 상실하고 하나의 탄소나노파이버 섬유처럼 작용하는 것을 알게되었다. 이 경우, 니켈, 망간, 코발트 등 반응온도영역에서 일산화탄소에 활성을 지니지 않는 금속은 철입자의 일차 분리(First Segregation) 시 철입자의 분리사이즈를 작게하는 분산제의 역할을 한다. 특히 실시예 2에 나타낸 바와 같이, 니켈 및 망간 등의 금속이, 철보다 많을(철의 무게/분산 금속의 무게<1) 경우, 1차 분리에 의해 생성되는 철입자의 크기가 급격히 줄어드는 것을 알 수 있었다.

【보정대상항목】 식별번호 17

【보정방법】 정정

【보정내용】

이 경우 생성되는 탄소나노파이버의 너비도 80나노미터 이하의 너비가 비교적 작고 균일한 2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소가 얻어지는 것을 알 수 있었다. 철과 니켈을 사용하여 촉매를 제조할 경우, 먼저 철과 니켈이 고용체 및 고용체에 가까운 합금을 유지할 수 있도록 질산니켈, 아세트니켈 등과 질산철, 아세트철 등의 수용액을 일정량씩 제조하여 일정비율의 수용액을 상온에서 교반하여 혼합한 후, 침전이 형성될 때까지 암모니움하이드로카보네이트 또는 옥살릭산을 가한다. 형성된 침전(철 및 니켈 카보네이트 내지는 옥살레이트)을 여과지를 사용하여 여과한 후 여분의 암모니움하이드로카보네이트 또는 옥살릭산을 제거하기 위하여 섭씨 50도 정도의 종류수로 2회 에칠알콜로 1회 세척한 후, 진공건조기를 사용하여 섭씨 80도에서 8시간 시간 건조하였다. 건조한 침전물을 수직형 또는 수평형의 가열로를 사용하여 섭씨 400도에서 2~10 시간 산화처리하여 철니켈의 산화물을 제조한다. 제조한 철니켈의 산화물은 다시 가열로를 사용하여 수소의 함량이 1체적%에서 40체적%, 보다 바람직하기는 5체적%에서 30체적% 와 질소, 알곤 또는 헬륨이 혼합된 가스를 사용하여 섭씨 450도 이상 섭씨 550도 이하 보다 바람직하기는 섭씨 450도 이상 섭씨 510도 미만의 온도에서 30분내지는 12시간 환원하여 철니켈 합금의 촉매를 제조한다. 환원한 철니켈의 합금 촉매는 일단 로를 상온으로 냉각한 후 1~5 체적 %의 산소가 함유된 질소, 아르곤 또는 헬륨가스의 분위기하에서 30분이상 처리하여 수동화(금속표면의 부분 산화)처리를 행한 후 촉매로 사용한다. 상기의 철니켈의 합금촉매에서 철니켈의 합금 비율은 중량

비로 철/니켈 10/0~1/9, 보다 바람직 하기는 9/1~2/8의 비율이 좋다. 철의 함유율이 중량%로 50% 이상의 경우에는 생성된 2 개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노 탄소의 섬유너비가 100나노미터 이상이며 평균경도 일정하지 않으나 2개의 나노파이버 쌍으로 된 섬유상 나노탄소는 제조가 가능하다.

【보정대상항목】 식별번호 18

【보정방법】 정정

【보정내용】

철의 함유율이 20% 미만일 경우에도 2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소의 제조는 가능하나 제조 수율이 극히 저하된다. 제조된 철니켈의 합금촉매를 이용하여 중공형 극세 탄소섬유를 제조할 경우의 환원분위기는 상기 촉매의 제조조건과 동일하며 온도 및 시간은 각각 섭씨 450~510도, 시간은 30분~12시간의 범위가 바람직 하다.

【보정대상항목】 식별번호 19

【보정방법】 정정

【보정내용】

환원온도가 450도 이하이거나 환원시간이 30분 미만일 경우 활성금속으로 충분히 환원되지 못하여 제조한 촉매가 전혀 활성을 나타내지 않거나 저 활성을 나타내며, 환원온도가 510도 이상의 고온이거나 12시간이상인 경우에서 1차적으로 수소환원에 의해서 1차 세그리게이션 된 합금의 미립자가 다시 소결되어 독립성을 지니지 못하고 융착되어 2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소의 생성이 불가능하다.

【보정대상항목】 식별번호 20

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 일정 비율의 철니켈의 합금촉매를 일정량 알루미나 혹은 석영체의 보트 혹은 플레이트 상에 고르게 분산시키거나 유동층 혹은 기류층의 반응로에 장착한 후, 일산화탄소와 수소의 혼합가스를 촉매 1밀리 그램 당 0.5~30 sccm (분당 도입되는 cc 량), 보다 바람직하기는 1~10 sccm을 도입하면서 일정시간 열처리를 행하여 2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소를 제조한다. 이 때 혼합가스에서 수소의 분율은 20~80 체적 %가 바람직하며, 열처리 온도는 섭씨 500도에서 700도가 바람직하다. 열처리 시간은 2분에서 12시간, 보다 바람직하기는 20분에서 4시간이 적합하다. 본 발명의 실시예에서 표시한 바와 같이 촉매 1밀리 그램당 수소분율 20%의 일산화탄소 혼합가스를 3.3sccm 도입하여 2시간 열처리를 할 경우, 제조 조건에 따라 다르나, 촉매 중량에 대해 섬유상 나노탄소가 4배에서 120배의 고수율로 제조하는 것이 가능하였으며, 8시간 반응에서 2시간 반응의 약 3배 이상의 수율로 2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소를 제조하는 것이 가능하였다.

【보정대상항목】 식별번호 21

【보정방법】 정정

【보정내용】

본 발명에 의하여 생성된 2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소는 표면에 비결정성 카본이 거의 없으며 탄소육각망면의 배열이 섬유축의 방향에 대하여

90~45도의 각도로 배열한 구조를 나타내었다. 그러나 반응온도가 섭씨700도 보다 고온의 경우는 일부2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소가 생성되나 주로 섬유상의 탄소가 아닌 탄소나노파이버가 형성되었으며, 반응온도가 500도 미만에서는 극히 소량의2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소가 형되지만 일반적인 헤링본 구조의 단섬유로 이루어진 탄소나노파이버가 형성되었다. 반응시간은 30분 이하일 경우에는 수율이 낮아 경제성이 없었으며, 12시간 이상일 경우에는 더 이상 수율이 증가하지 않았다.

【보정대상항목】 식별번호 22

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 철 및 철계 합금 촉매 일정량을 알루미나 혹은 석영체의 보트 혹은 플래이트 상에 고르게 분산 장착시킨 후, 일산화탄소와 수소의 혼합가스를 촉매 1 밀리 그램 당 0.5~30 sccm (분당 도입되는 cc량) 보다 바람직하기는 1~10 sccm을 도입하면서 일정시간 열처리를 행하여 극세 섬유상 나노탄소를 제조한다.

【보정대상항목】 식별번호 23

【보정방법】 정정

【보정내용】

이 때 혼합가스에서 수소의 분압은 0~25 체적 %가 바람직하며, 열처리 온도는 섭씨 500도에서 700도, 보다 바람직하기는 철만의 촉매의 경우에는 섭씨 560도에서 섭씨 650도가, 철계 합금 금속의 경우에는 섭씨 540도에서 630도가 바람직하다.

【보정대상항목】 식별번호 24

【보정방법】 정정

【보정내용】

철/니켈의 질화물 또는 초화물은 수소환원과정에서 1 차적으로 미립화되는 세그리게이션 현상을 겪게 되며 이런 현상에 의해 환원되어진 금속입자는 1차적으로 분리된 형태로서 일반적으로 육각원통형의 형태로 존재하게 된다. 그러나, 환원 온도 및 합성시의 반응온도가 650이상인 경우는 세그레게이션 되어 미립화 되어진 활성금속 입자가 다시 소결되어 입자가 커지므로 생성되는 섬유상 나노 탄소의 섬유경이 80 나노미터 이상으로 된다. 그러므로 본 발명에서는 (1) 활성 철 입자를 그대로 사용하거나 분산용 금속을 이용하여 보다 작은 철입자로 1차 분리 시킨 후 (2) 합성과정에서 1개의 철 촉매 입자가 2개로 분리되는 과정을 거치게 하여 2개의 입자가 최근의 거리에서 독립적으로 섬유상 나노탄소를 성장시키면서 성장하는 섬유상 나노탄소가 입자간력 또는 파이로카본에 의해 서로 접착하여 섬유의 폭이 5~500나노미터의 2 개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소를 형성하는 것이 발명의 핵심적인 요소이다.

【보정대상항목】 식별번호 25

【보정방법】 정정

【보정내용】

섬유상 나노탄소의 제조 시, 활성 금속 촉매를 사용하여 합성하는 시간은 2분에서 12시간, 보다 바람직하기는 2시간에서 4시간이 적합하다. 본 연구에서 실시예에서 표시한 바와 같이 촉매 1밀리 그램당 수소분압 20%의 일산화탄소 혼합가스를 3.3sccm

도입하여 1시간 열처리를 할 경우, 제조 조건에 따라 다르나, 촉매 중량에 대해 섬유상 나노탄소가 4배 이상 경우에 따라서는 120배 이상의 고수율로 제조하는 것이 가능하였으며, 8시간 반응에서 3시간 반응의 약3배 이상의 수율로 2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소를 제조하는 것도 가능하였다.

【보정대상항목】 식별번호 26

【보정방법】 정정

【보정내용】

본 발명의 2 개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소는, 기존의 섬유상 나노탄소와는 달리 5~500 나노미터 및 극히 발달한 흑연구조를 지니고 있으므로, 블루명성 도전재, 전자파 차폐재, 고전도성(열, 전기) 필터로서 사용가능하며, 리튬이 차전지의 전극재 및 도전재, 전기이중충 캐파시터의 전극재료, 연료전지 및 유기반응용의 촉매담체, 나트리움-황, 공기 전지의 전극재, 태양광전지의 대전방지제 등에의 용도가 기대된다.

【보정대상항목】 식별번호 29

【보정방법】 정정

【보정내용】

섬유상 나노탄소를 제조하기 위하여 다음의 실험을 행하였다. 철촉매를 이용하여 2 개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소 제조용 촉매를 제조하기 위해 일본 와코사제 질산철(시약 1급, Iron(III) nitrate nonahydrate $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O = 404.00$ (99%, Wako), mp 35~40°C, d 1.684, sol in water, ethanol, acetone) 36그램

를 용해시킨 후, 침전이 형성될 때까지 암모니움하이드로카보네이트 (시약 1급, Ammonium hydrocarbonate; NH_4HCO_3 , 춘세이사제)를 첨가시켰다. 제조한 철의 카보네이트를 여과지에 여과한 후 더운 증류수로 2회, 에타놀로 1회 세척하여 여분의 암모니움하이드로카보네이트를 제거한 후 진공 건조기에서 섭씨 80도를 유지하며 8시간 건조하였다. 건조한 침전물을 석영제의 보트 (길이 x 폭 x 깊이= $10 \times 2.5 \times 1.5$ / mm (외부값))에 장착한 후 4.5cm의 내경을 지닌 석영관으로 이루어진 수평로의 중간에 두고 공기를 100 sccm 흘리면서 섭씨400도에서 5시간 산화처리하여 철의 산화물을 제조하였다. 철 산화물을 로내에 그대로 둔 채 30분간 헬륨 분위기를 유지한 후 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm 사용하여 (수소 분압 : 20%) 500도에서 20시간 환원처리를 행하여 철 촉매를 5.02 그램 제조하였다. 제조한 촉매는 상온에서 보관하기 위하여 헬륨 분위기에서 상온으로 냉각시킨 후 5 %의 산소를 혼합한 헬륨혼합가스 100sccm을 흘리면서 30분간 수동화 (표면부분산화) 처리하였다.

【보정대상항목】 식별번호 30

【보정방법】 정정

【보정내용】

상기 제조한 촉매 30mg 을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20 체적 %)을 흘리면서 섭씨 500도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 일산화탄소와 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 20 체적%)를 흘리면서 620도에서 1시간 반응를 행하여 소정량 (721 mg)의 2 개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소를 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 31**【보정방법】** 정정**【보정내용】**

제조한 2 개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소90mg에 10mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 종형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II (CuK α 線, 40KV, 30mA, 스텝회절법))를 사용하여 5°에서 90°까지의 회절을 행하여 회절패턴을 구하고, 구한 회절선을 일본학술진흥회법(학진법; 오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본 근대편집사, 동경, 1983년)을 이용하여 탄소 육각 망면의 면간거리 (d_{002}) 와 적층의 크기 (L_{c002}) 를 구하여 표 1에 나타내었다. 또한 질소 비이티(N_2 BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 엠제이에이치 (MJH)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

【보정대상항목】 식별번호 32**【보정방법】** 정정**【보정내용】**

제조한 2 개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소의 조직 및 섬유형태를 알기 위하여, 고분해 주사형 전자현미경(Jeol, JSM 6700) 및 투과형 전자 현미경 (Jeol, JEM 200EX)의 관찰을 행하여 촬영한 사진을 도면1 및 도면 2에 나타내었다. 제조한 2 개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소는 섬유축 방향에 대하여 90도 내지 60도의 경사진 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 플레이트리트 구조를 지닌 섬유 2 개가 서로 2 개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소를 이루

고 있음을 알 수 있다. 섬유 폭의 측정은 320만 배로 확대한 투과형 전자현미경의 모니터를 이용하여 모니터 상의 섬유 100개를 무작위 선정하여 직경을 측정하여 환산한 후 이를 평균하여 측정하였다. 측정한 섬유의 섬유 폭은 평균 144 nm를 나타내었다.

【보정대상항목】 식별번호 33

【보정방법】 정정

【보정내용】

섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 20 이상임을 알 수 있었다

【보정대상항목】 식별번호 34

【보정방법】 정정

【보정내용】

실시예 2

【보정대상항목】 식별번호 35

【보정방법】 정정

【보정내용】

섬유상 나노탄소를 제조하기 위하여 다음의 실험을 행하였다. 실시예 1의 방법으로 제조한 철과 니켈(철/니켈 중량비 5/5)의 합금 촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매를 제조하기 위해 일본 와코사제 질산철 (試

藥 1級, Iron(III) nitrate nonahydrate $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 404.00$ (99%, Wako), mp 35~40°C, d 1.684, sol. in water, ethanol, acetone) 18.0g과 일본 와코사제 질산니켈 (Nickel (II) nitrate hexahydrate $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 290.79$ (98%, Wako), mp 56.7°C, d 2.05, bp 137, sol. in 0.4 part water, in alcohol, Ni content 20.19% (Nickel Ni = 58.71) 12.9g을 증류수 200ml첨가하여 용해시킨 후, 침전이 형성될 때까지 암모니움하이드로카보네이트 (시약 1급, Ammonium hydrocarbonate; NH_4HCO_3 , 준세이사제)를 첨가시켰다. 제조한 철-니켈의 카보네이트를 여과지에 여과한 후 더운 증류수로 2회, 에타놀로 1회 세척하여 여분의 암모니움하이드로카보네이트를 제거한 후 진공 건조기에서 섭씨 80도를 유지하며 8시간 건조하였다. 건조한 침전물을 석영제의 보트 (길이 x 폭 x 깊이= $10x2.5x1.5$ / mm(외부값))에 장착한 후 4.5cm의 내경을 지닌 석영관으로 이루어진 수평로의 중간에 두고 공기를 100 sccm 흘리면서 섭씨400도에서 5시간 산화처리하여 철-니켈의 산화물을 제조하였다. 철-니켈산화물을 로내에 그대로 둔 채 30분간 헬륨 분위기를 유지한 후 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm을 사용하여 (수소 분압 : 20%) 섭씨 500도에서 20시간 환원처리를 행하여 철-니켈(철/니켈: 5/5) 촉매를 4.9 그램 제조하였다. 제조한 촉매는 상온에서 보관하기 위하여 헬륨 분위기에서 상온으로 냉각시킨 후 5 %의 산소를 혼합한 헬륨혼합가스 100sccm을 흘리면서 30분간 수동화 (표면부분산화) 처리하였다.

【보정대상항목】 식별번호 36

【보정방법】 정정

【보정내용】

상기 제조한 촉매 30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20 체적 %)을 흘리면서 섭씨 480도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매에 일산화탄소와 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 20 체적%)를 흘리면서 섭씨 600도에서 1시간 반응를 행하여 소정량 (445 mg)의 2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소를 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 37

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유상 나노탄소 90mg에 10mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 종형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II(CuK α 線, 40KV, 30mA, Stepwise Method))를 사용하여 5°에서 90°까지의 회절선을 구하고, 구한 회절선을 학술진홍회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본 근대편집사, 동경, 1983년)을 이용하여 탄소육각망면의 면간거리 (d_{002})와 적층의 크기 (L_{c002})를 구하여 표 1에 나타내었다. 또한 질소 비이티(N_2 BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

【보정대상항목】 식별번호 38

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 2 개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소의 조직 및 섬유형태를 알기 위하여, 고분해 주사형 전자현미경(Jeol, JSM 6700) 및 투과형 전자 현미경(Jeol, JEM 200EX)의 관찰을 행하였다. 제조한 2 개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소는 섬유축 방향에 대하여 90도 내지 60도의 경사진 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 플레이트리트 구조를 지닌 2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소를 이루고 있음을 알 수 있다. 섬유 폭의 측정은 320만 배로 확대한 투과형 전자현미경의 모니터를 이용하여 모니터 상의 섬유 100 개를 무작위 선정하여 직경을 측정하여 환산한 후 이를 평균하여 측정하였다. 측정한 섬유의 섬유 폭은 평균 67 nm를 나타내었다.

【보정대상항목】 식별번호 40

【보정방법】 정정

【보정내용】

실시예 1에서 제조한 촉매 30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분 압 20체적 %)을 흘리면서 섭씨 500도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에칠판과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 80 체적%)를 흘리면서 620도에서 1시간 반응를 행하여 소정량의 (880mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

【보정대상항목】 식별번호 41

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유상 나노탄소는 질소 비이티(N_2 BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

【보정대상항목】 식별번호 42

【보정방법】 정정

【보정내용】

제조한 섬유상 나노탄소의 조직 및 섬유형태를 알기 위하여, 고분해 주사형 전자현미경(Jeol, JSM 6700) 및 투과형 전자 현미경 (Jeol, JEM 200EX)의 관찰을 행하였다. 제조한 섬유상 나노탄소는 1개의 섬유상 탄소로 구성되어 있으며 섬유축 방향의 직각 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(칼럼 구조, Columnar structure)로서 2 개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소와는 전혀 다른 구조를 지니고 있었다.

【보정대상항목】 식별번호 43

【보정방법】 정정

【보정내용】

섬유경의 측정은 320만 배로 확대한 투과형 전자현미경의 모니터를 이용하여 모니터 상의 섬유 100 개를 무작위 선정하여 직경을 측정하여 환산한 후 이를 평균하여

측정하였다. 측정한 섬유의 섬유경은 평균 185 nm 를 나타내었다. 특히 섬유경이 300nm를 넘는 섬유도 상당량 분포하고 있음을 알 수 있었다.

【보정대상항목】 식별번호 45

【보정방법】 정정

【보정내용】

상기 실시예2에서 제조한 철/니켈 중량비 5/5)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20체적 %)을 흘리면서 섭씨 480도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에칠렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 50 체적%)를 흘리면서 섭씨430도에서 2시간 반응을 행하였으나 섬유상 나노탄소는 거의 생성되지 않았다.

【보정대상항목】 식별번호 47

【보정방법】 정정

【보정내용】

상기 실시예 2에서 제조한 철/니켈 중량비 5/5의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20체적 %)을 흘리면서 480도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 일산화탄소과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 20 체적%)을 흘리면서 섭씨 720도에서 1시간 반응

를 행하여 소정량의 (80 mg)의 나노탄소를 제조하였다. 제조한 나노탄소는 거의 대부분이 섬유상이 아닌 나노입자 상의 탄소임을 알 수 있었다.

【보정대상항목】 식별번호 49

【보정방법】 정정

【보정내용】

상기 실시예 1에서 제조한 철 촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매 30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20체적 %)을 흘리면서 섭씨 400도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 일산화탄소와 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 20 체적%)를 흘리면서 섭씨 680도에서 1시간 반응를 행하였으나 나노탄소가 생성되지 않았다.

【보정대상항목】 식별번호 51

【보정방법】 정정

【보정내용】

실시예 1의 촉매제조 방법으로 제조한 철 촉매를 사용하여 촉매30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20체적 %)을 흘리면서 섭씨 700도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에칠렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 20 체적%)를 흘리면서 섭씨600도에서 2시간 반응를 행하였으나 나노탄소는 형성되지 않았다.

【보정대상항목】 식별번호 52

【보정방법】 정정

【보정내용】

표1

	엑스선 회절 성질		N2 BET 표면적 (m ² /g)	섬유경 (nm)
	d002 (nm)	Lc(002)(nm)		
실시예 2	0.3360	28	84	144
	0.3364	24	124	67
비교예 1	0.3371	10	99	185
비교예 2	-	-	-	-
비교예 3	-	-	-	-
비교예 4	-	-	-	-
비교예 5	-	-	-	-

【보정대상항목】 식별번호 53

【보정방법】 정정

【보정내용】

이상의 설명과 같이, 본 발명에 의해 현재까지 제조가 극히 난이한 것으로 알려진 섬유 폭이 5~500 나노미터의 연속된 중공을 지니지 않는 2 개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소 및 그 제조가 가능하며, 제조한 2 개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소는 섬유상 나노 탄소로서 첨가량에 따라 블루명성 잉크, 필름, 복합재, 전자파 차폐재 등의 응용이 가능하며, 나아가서 연료전지, 일반 유기화학반응용의 촉매 담체, 리튬이온전지 및 고용량캐파시터, 공기전지의 전극재 혹은 촉매 담체 재료로도 사용이 가능하다.

【보정대상항목】 청구항 1

【보정방법】 정정

【보정내용】

일방향 또는 양방향으로 성장하는 중심축을 지닌 탄소의 육각망면 및 그 적층구조로 이루어진 것을 특징으로 하는 섬유상 탄소에 있어, 탄소의 함유량이 97 중량% 이상, (2) 섬유경이 5.5 ~ 550 nm, (3) 에스펙트비(섬유길이/섬유경)가 10 이상 (3) 섬유의 내부에 탄소나노튜브와 같은 연속된 중공을 지니지 않는 섬유상 탄소, (4) 2개의 탄소 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상 나노탄소

【보정대상항목】 청구항 2

【보정방법】 정정

【보정내용】

청구항 1의 섬유상 나노탄소의 제조과정에서, 철(Fe)을 주반응 촉매로, 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn), 몰리브덴(Mo)을 분산용 금속로 사용하여 제조한 철 및 철의 합금을, 2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상 나노탄소 제조용 촉매로 사용하는 방법.

【보정대상항목】 청구항 3

【보정방법】 정정

【보정내용】

청구항 1및 2의 2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상 나노탄소의 제조법으로서, 청구항2의 촉매를 제조촉매로 사용하여 수평 및 수직의 로를 이용하여 제조한

금속 촉매를 일정량 사용하여, 일산화탄소와 수소의 혼합가스를 촉매 1밀리 그램 당 0.5~ 30 sccm (분당 도입되는 cc량) 을 도입하면서 일정시간 열처리를 행하여 청구항 1의 2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상 나노탄소를 제조하는 방법.

【보정대상항목】 청구항 4

【보정방법】 정정

【보정내용】

청구항 1의 섬유상 나노탄소의 제조 시 탄화수소 및 수소의 혼합가스에서 수소의 분압은 0~25 체적 %의 혼합가스를 사용하여 열처리 온도는 섭씨 400도에서 섭씨 700도의 범위에서 2분에서 12시간 열처리하여 섬유상 나노탄소를 제조하는 방법.

【보정대상항목】 청구항 5

【보정방법】 정정

【보정내용】

청구항 2의 촉매의 제조법에서 금속의 합금의 종류 및 비율이, 니켈과 철의 경우는 니켈 / 철의 중량비로 0 / 1.0~0.8 / 0.2의 합금이, 이하 코발트/철, 망간/철 및 몰리브덴/철의 경우 모두 중량비로 0 / 1.0~0.8 / 0.2의 조성 금속 물질을 사용하는 방법.

20020063641

출력 일자: 2003/10/25

【보정대상항목】 도 1

【보정방법】 정정

【보정내용】

【도 1】

실시에 1에 의해 제조한 2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상 나노탄소의
고분해주사형 전자 현미경 사진 .



20020063641

출력 일자: 2003/10/25

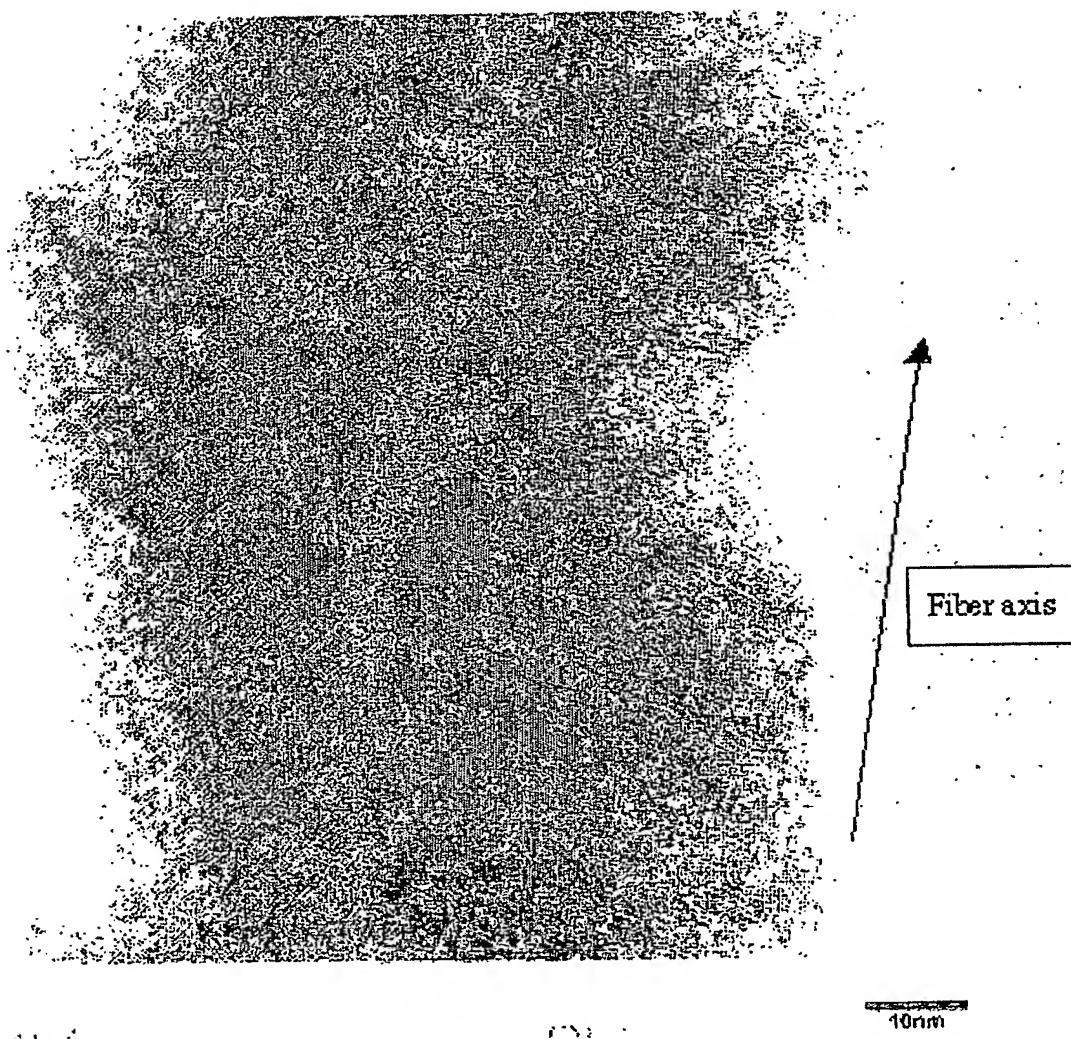
【보정대상항목】 도 2

【보정방법】 정정

【보정내용】

【도 2】

실시예 1에 의하여 제조한 섬유상 나노탄소의 고분해투과형 전자현미경 사진



【서지사항】

【서류명】	특허출원서		
【권리구분】	특허		
【수신처】	특허청장		
【참조번호】	0003		
【제출일자】	2002.10.16		
【발명의 명칭】	2 개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 성유상나노탄소 제조법		
【발명의 영문명칭】	DUAL-CARBON NANOFIBER WITH TWO NANOFIBERS		
【출원인】			
【명칭】	(주)넥센 나노텍		
【출원인코드】	1-2002-034011-1		
【발명자】			
【성명의 국문표기】	윤성호		
【성명의 영문표기】	YOON, SEONG HO		
【주민등록번호】	590805-1109628		
【우편번호】	305-805		
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 152-1 두레 아파트 108동 1402호		
【국적】	KR		
【발명자】			
【성명의 국문표기】	정한기		
【성명의 영문표기】	JUNG, HAN GI		
【주민등록번호】	610928-1552519		
【우편번호】	500-766		
【주소】	광주광역시 북구 두암2동 무등파크1차아파트 102동 1708호		
【국적】	KR		
【심사청구】	청구		
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사 를 청구합니다. 출원인 (주)넥센 나노텍 (인)		
【수수료】			
【기본출원료】	20	면	39,000 원
【가산출원료】	1	면	3,400 원
【우선권주장료】	0	건	0 원
【심사청구료】	5	항	269,000 원

0063641

출력 일자: 2003/10/25

【합계】	311,400 원
【감면사유】	소기업 (70%감면)
【감면후 수수료】	93,420 원
【첨부서류】	1. 기타첨부서류[사업자등록증사본]_1통 2. 기타첨부서류[원천징수이행상황신고서 사본]_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은, 탄소원자 97% 이상으로 구성되어 있는 물질로서 탄소원자의 sp₂ 하이브리드(Hybridization) 결합으로 형성된 탄소원자의 육각망면(Carbon hexagonal plane)의 적층상으로 형성된 흑연과 유사한 구조를 지니며, 엑스선회절법으로 측정한 탄소육각망면간의 거리가 0.3360 나노미터 내지는 0.3700 나노미터를 지니며 탄소망면의 적층의 크기가 최소한 4 층이상 즉 1.5 나노미터) 이상을 지니며, 에스펙트비 (Aspect ratio: 섬유길이/섬유경)가 10이상인 섬유상을 나타내며, 섬유직경의 평균치가 5 나노미터 이상 500 나노미터 (nm) 미만을 지니는 섬유상 나노탄소 2 개가 섬유간의 입자간력 및 일부 생성된 파이로카본(열분해 탄소)에 의해 쌍으로 접촉하여 구성된 2 개의 나노파이버의 쌍으로 이루어진 탄소나노파이버 및 그 제조법에 관한 것이다. 연속된 중공을 지니지 않는 섬유상 탄소로서 2 개의 섬유가 연속적으로 쌍으로 접촉하여 하나의 탄소나노파이버로서 이루어진 것은 현재까지 알려진 바가 없는 초유의 것이다. 본 발명자는 담체에 담지하지 않은 철 및 철계의 합금촉매를 사용하여 섬유상 나노탄소의 생성 시 1 개의 철입자가 2 개로 분리되어 독립적으로 섬유를 생성, 성장하면서 상호 입자간력 및 일부 생성되는 파이로카본에 의해 두개의 섬유가 최근접한 상태로 일체화되어 생성된 나노파이버의 쌍으로 이루어진 탄소나노파이버의 제조에 성공하였다.

【대표도】

도 1

【색인어】

섬유상 나노탄소, 탄소나노파이버, 탄소나노튜브, 탄소, 흑연

【명세서】**【발명의 명칭】**

2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소 제조법{DUAL-CARBON NANOFIBER WITH TW NANOFIBERS}

【도면의 간단한 설명】

도면1은 실시예 1에 의해 제조한 2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상 나노탄소의 고분해 주사형 전자 현미경

도면2은 실시예 1에 의해 제조한 섬유상 나노탄소의 고분해투과 전자 현미경 사진

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<3> 본 발명은 고분자 복합재료, 연료전지용 촉매의 담체, 유기단위반응의 촉매의 담체, 메탄 및 수소의 가스 저장재, 리튬 2 차 전지의 전극재 및 도전재, 고용량 전기 2 중층 캐파시터의 전극재 등으로 사용되어질 수 있는, 탄소원자 97% 이상으로 구성된 물질로서 탄소원자의 sp^2 하이브리드(Hybridization) 결합으로 형성된 탄소육각망면(Carbon hexagonal plane)의 적층으로 형성된 흑연과 유사한 구조를 지니면서 엑스선회절법으로 측정한 탄소육각망면간의 거리가 0.3360 나노미터 내지는 0.3700 나노미터를 지니며 탄소망면의 적층의 크기가 최소한 4층이상 즉 1.5 나노미터) 이상을 지니며, 에스펙트비 (Aspect ratio: 섬유길이/섬유경)가 10 이상인 섬유상을 나타내며 , 섬유경의 평균이 5나노미터 이상 500 나노미터 (nm) 미만을 지니

는 연속된 중공을 지니지 않는 2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소의 제조법에 관한 것이다.

4> 배경기술

5> 섬유상 나노탄소 (Filamentous nano-carbon), 탄소 나노파이버 (Carbon nanofiber or Graphite nanofiber) 탄소나노튜브 및 촉매를 이용한 제조법에 관하여는 다수의 특허와 논문에 공지되어 있다. 예를 들면 미국의 엑손엔드리서치회사는 일산화탄소 및 탄화수소류를 철산화물 또는 철 또는 니켈등의 촉매를 사용하여 540 도 내지 800 도의 온도에서 열분해처리함으로써 생성된 섬유의 길이가 1 미크로미터 이상의 섬유상 탄소를 얻는 법을 발표하였다; 미국특허 4,565,683) 또한 미국의 하이페리온 캐탈리틱 인터네셔널 회사(Hyperion Catalytic International Inc.)는 자사의 특허에서 (예를 들면 일본 公開特許公報62-500943) 에서 다층 탄소나노튜브 즉 튜블라 구조의 카본 나노파이버에 관하여 섬유축 방향으로 평행으로 배향하며 섬유의 내부에 튜브의 구조(튜브의 직경 5 나노미터)를 지닌 탄소망면의 충면이 8 내지는 15 층 정도로 이루어진 섬유경 10 내지는 15 나노미터를 지니는 탄소나노튜브를 발표한 바 있다. 또한 미국의 베이커 및 로드리게즈 등은 철, 니켈, 코발트 등의 촉매를 주로 사용하여 500 도에서 700 도 사이의 온도에서 탄화수소를 열분해하여 표면적이 50 ~ 800 m²/g의 탄소나노파이버 및 그 제조법을 공표한 바 있다. 독일의 봄 교수 및 일본의 무라야마 씨 그리고 미국의 로드리게즈 씨 등도 철, 코발트, 니켈의 천이금속 내지는 그 합금촉매를 사용하여 이를 열분해함으로써 섬유상의 나노탄소 및 탄소나노파이버의 제조에 관하여 발표한 바있다. (Boehm, Carbon, 11, 583 (1973), H.Murayama, T.Maeda, Nature, 245 '791 'Rodriguez, N.M. 1993. J. Mater. Res. 8: 3233)).

- 일본전기(NEC)의 이이지마 씨가 탄소나노튜브 및 그 제조법을 공표한 이래 S. Iijima, *Nature*, 354, 56 (1991), S. Iijima, 탄소나노튜브를 필두로 한, 섬유상 나노탄소 및 탄소나노파이버의 제조 및 응용이 전세계적인 봄을 일으키고 있다.
- 탄소나노튜브는 그 구조에서 탄소육각방면이 섬유축 방향에 평행으로 배열한 구조로서 내부에 0.4 나노미터 미상의 튜브형태의 공간을 지니고 있는 구조로 되어있다. 탄소나노튜브는 탄소의 육각방면이 한장으로 되어 있는 단층탄소나노튜브와 다층으로 이루어져 있는 다층탄소나노튜브로 분류될 수 있으며, 단층 나노튜브는 섬유경이 0.7~5 나노미터 다층나노튜브는 섬유경이 2.5~50 나노미터 정도를 지니고 있는 것으로 알려져 있다.
- 이런 탄소나노튜브에 비하여 섬유상 나노탄소 혹은 탄소나노파이버는 탄소의 육각방면이 섬유축에 대하여 직각으로 배열하여 있는 구조 (칼럼나구조 혹은 플레이트리트 구조) 및 섬유축에 대하여 일정한 경사를 지니고 있는 구조 (깃털구조 혹은 헤링본구조, 출처: Rodriguez, N.M. 1993. *J. Mater. Res.* 8: 3233))의 구조를 지니고 있으며, 섬유의 내부에 나노튜브와 같은 튜브의 공간을 나타내지 않는 것을 특징으로 들 수 있다. 섬유상 나노탄소의 제조는 일반적으로 철, 니켈, 코발트 등의 VIB 죽의 금속을 주축매로 사용하여 일산화탄소 및 탄화수소류를 축매열분해 시켜 생성하는 것을 특징으로 하고 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- 탄소나노튜브가 나노 혹은 수십나노미터의 사이즈 크기를 특징으로 하여 많은 신규의 응용, 예를 들면 투명성을 지닌 전도성 도료 (ITO 대체 도료) 및 복합재료원료, 전자방출원, 나노소자, 수소저장재, 바이오 등의 신규응용이 기대되고 있다. 섬유상 나노탄소 및 탄소나노파이버는 고용량의 수소저장성이 알려져 주목을 모았었다. 그러나 수소저장의 경우, 미국의 베이커 및 로드리게즈씨가 나노파이버를 이용하여 40~63 중량 %의 수소를 흡장한다는 경이적인 결

과를 발료하였으나 (예를 들면 미국특허 6,159,538) 이후 다수의 실험학자들의 검정에 의해 재현성이 없음이 밝혀지고 있다. (예를 들면 미국 에너지성 보고서 ; Herringbone 組織의 카본 나노파이버와 활성탄을 이용한 고압수소흡장실험; DOE Report, IEA Task 12: Metal Hidride and carbon for Hydrogen Storage 2001, Project No. C-3 □ Leader: Richard Chahine (Canada), Assessment of Hydrogen Storage on Different Carbons) 그러나, 상기의 보고서 및 기타의 논문에서도 유사한 비표면적을 지닌 통상의 활성탄에 비해 10 메가파스칼 이상의 고압에서 수소를 흡장할 경우, 탄소나노파이버가 활성탄에 비해 2 배이상의 수소를 흡장할 수 있는 능력이 있는 것은 보고되고 있다 (예를 들면, R. Stroebel et al. J. Power Sources, 84, (1999), 221). 이런 탄소나노파이버의 고압에서의 수소의 흡장이유는 아직 밝혀지지 않고 있다. 그러나, 리튬 이온전지의 부극재, 연료전지의 전극담체, 공기전지의 전극담체로서는 아직 충분히 응용의 가능성성이 기대되어지고 있다.

【발명의 구성 및 작용】

- <10> 2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소의 형태 및 구조
- <11> 도면 1 및 2 에는 실시예 1에서 제조한 극미세 섬유상 나노탄소의 고분해능주사형 전자 현미경 및 투과형전자현미경의 사진을 나타내었다. 도면에서 나타난 바와 같이 제조한 2 개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소는 판상의 섬유형태를 지닌 플레이트리트 구조의 2 개의 나노파이버가 섬유의 형성 시부터 쌍으로 근접하여 일체화된 1 개의 나노파이버의 형태를 지니고 있음을 알 수 있다. 2 개의 나노파이버는 상호의 입자간력 및 일부 형성되는 파이로카본에 의해 서로 독립성을 잃고 독립된 한개의 나노파이버의 형태를 지니고 있다. 도면 2 에 나타난 바와 같이 2 개의 섬유의 근접 내지는 접착형태에 의해 전체적으로 플레이트리트 구조 내지는 헤링본구조를 지니고 있음을 알 수 있다. 실시예 1에 생성된 2 개의 나노파이버 쌍으로

이루어진 섬유상나노탄소는 평균 100~200 나노미터의 입경을 지니고 있으며, 제조 후 별도의 열처리없이도 탄소육각망면의 면간거리가 0.3363 나노미터의 극히 높은 흑연구조를 지님을 알 수 있었다. 또한 그림 2 의 투과형 전자현미경 사진에 나타난 바와 같이 표면에 다량의 탄소의 선단면 (Edge planes)이 발달한 구조를 지닌 독특한 탄소 나노파이버임을 알 수 있었다.

<12> 도면 1에 나타난 바와 같이, 2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소의 생성은 철 또는 철계 합금의 측매입자가 2 개의 쌍으로 분리되면서 최근의 거리에서 독자적으로 생성된 2 개의 탄소나노파이버가 상호의 입자간력 및 일부 표면에 생성되는 파이로카본에 의해 서로 접착된 상태의 2 개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소가 형성되는 것으로 추측된다. 특히 2 개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상 나노탄소는 발달한 흑연구조을 지니고 있어, 전도성 도료, 잉크, 필름, 코팅제, 복합재의 제조에 응용이 가능하며, 발달한 흑연면을 이용한 측매의 담체, 리튬이온전지의 전극재, 전기이중층 캐파시터의 전극재로서의 사용이 기대된다.

<13> 2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소의 제조방법

<14> 상기의 2 개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상 나노탄소는 기존의 나노탄소제작은 다른 생성기구로 제조된다. 이하 상기의 2 개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상 나노탄소의 제조방법 및 생성기구를 기술한다.

<15> 일반적으로 측매활성이 있는 금속을 미세하게 담체위에 분산하는 방법으로는 금속화합물의 이온배위자와 담체의 산소 혹은 기타 혼태로원소의 배위자와의 강한 결합 혹은 이온교환성 등에 의해 형성되게 된다. 이런 성질을 나타내는 대표적인 예로서는 초산 및 질산철을 알루미나 담체에 분산시켜 환원하는 것을 예로 들 수 있다. 섬유상 나노탄소를 측매를 사용하여 가스를 열분해 시켜 제조하는 방법은 수많은 예가 알려져 있으며, 일반적으로 사용되어지는 측매금

속 입자의 외경이 제조된 섬유의 섬유경을 결정하는 것으로 추측되어지고 있다. 그러나, 알루미나를 촉매의 담체로 사용하여 섬유상 나노탄소를 제조할 경우, 일반적으로 입경이 100 미크로미터 이상의 알루미나 담체를 섬유상 탄소로부터 제거하여야 일반적인 용융에 사용되어질 수 있다. 알루미나의 제거는 초강산에서 장시간 처리하거나, 2800 도 이상의 열처리에 의해 제거되어지므로 실제 공정에서 알루미나를 완전히 제거하는 것은 매우 어려운 것으로 알려져 있다. 또한 금속박막을 사용하여 탄소나노파이버 및 탄소나노튜브를 제조하는 공정은 비교적 수직으로 성장한 평균경이 일정한 탄소나노튜브와 탄소나노파이버를 얻을 수 있는 장점이 있으나, 연속공정으로 생산하더라도 촉매가 박막으로 구성되어 있으므로 생성되는 탄소나노파이버 및 탄소나노튜브의 절대량이 작아 대량생산에는 막대한 시설을 사용하여야 하므로 대량소비를 위한 탄소나노튜브 및 탄소나노파이버의 생산에는 적합하지 않다.

16> 본 발명자들은, 이렇게 경제적으로 부담이 큰 담체를 사용하지 않고 탄소나노 파이버를 대량으로 제조하는 방법을 거듭 연구하는 과정에서, 일산화탄소와 반응성이 큰 철을 주촉매로 사용하며, 반대로 온도 조건에서 상기의 가스에 활성을 거의 지니지 않는 니켈, 망간, 코발트 및 몰리브덴을 합금상에서 철 미세입자의 고분산용 금속으로 사용하여 촉매를 제조한 후, 이를 비교적 저온에서 장시간 수소분압의 분위기로 환원하므로써 철촉매가 5~500 나노미터의 크기로 1 차 세그레레이션 되도록 유도할 때; 평균적으로 6 각형으로 분리된 철입자가 반응가스와 반응을 진행하면서 가운데가 정확히 2 분 되면서 독립적으로 섬유를 성장시키는 것을 발견하였다. 이렇게 평행으로 최근접하여 성장하는 나노섬유는 상호간의 입자간력 및 일부 생성되는 파이로카본에 의해 접착되어 쌍으로 이루어져 있으나 상호간의 독립성을 상실하고 하나의 탄소나노파이버 섬유처럼 작용하는 것을 알게되었다. 이 경우, 니켈, 망간, 코발트 등 반응온도영역에서 일산화탄소에 활성을 지니지 않는 금속은 철입자의 일차 분리(First Segregation) 시 철

입자의 분리사이즈를 작게하는 분산제의 역할을 한다. 특히 실시예 2에 나타낸 바와 같이, 니켈 및 망간 등의 금속을, 철과의 중량비를 0.5 이상 (철/분산금속 < 1)일 경우, 1차 분리에 의해 생성되는 철입자의 크기가 급격히 줄어드는 것을 알 수 있었다.

▷ 이 경우 생성되는 탄소나노파이버의 너비도 80 나노미터 이하의 너비가 비교적 작고 균일한 2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소가 얻어지는 것을 알 수 있었다. 철과 니켈을 사용하여 촉매를 제조할 경우, 먼저 철과 니켈이 고용체 및 고용체에 가까운 합금을 유지할 수 있도록 질산니켈, 아세트니켈 등과 질산철, 아세트철 등의 수용액을 일정량씩 제조하여 일정비율의 수용액을 상온에서 교반하여 혼합한 후, 침전이 형성될 때까지 암모니움하이드로카보네이트 또는 옥살릭산을 첨가한다. 형성된 침전(철 및 니켈 카보네이트 내지는 옥살레이트)를 여과지를 사용하여 여과한 후 여분의 암모니움하이드로카보네이트 또는 옥살릭산을 제거하기 위하여 50도 정도의 증류수로 2회 에칠헬륨으로 1회 세척한 후, 진공건조기를 사용하여 80도에서 8시간 시간 건조하였다. 건조한 침전물을 수직형 또는 수평형의 가열로를 사용하여 섭씨 400도에서 2~10시간 산화처리하여 철니켈의 산화물을 제조한다. 제조한 철니켈의 산화물은 다시 가열로를 사용하여 수소의 함량이 1체적%에서 40체적%, 보다 바람직하기는 5체적%에서 30체적%의 질소, 알곤 또는 헬륨이 혼합된 가스를 사용하여 섭씨 450도 이상 섭씨 550도 이하 보다 바람직하기는 섭씨 450도 이상 섭씨 510도 미만의 온도에서 30분내지는 12시간 환원하여 철니켈 합금의 촉매를 제조한다. 환원한 철니켈의 합금 촉매는 일단 로를 상온으로 냉각한 후 1~5체적%의 산소가 함유된 질소, 아르곤 또는 헬륨가스의 분위기하에서 30분 이상 처리하여 수동화(금속표면의 부분산화)처리를 행한 후 촉매로 사용한다. 상기의 철니켈의 합금촉매에서 철니켈의 합금 비율은 중량%로 철/

니젤 10/0~1/9, 보다 바람직 하기는 9/1~2/8의 비율이 좋다. 철의 함유율이 중량%로 50% 이상의 경우에는 생성된 2 개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소의 섬유너비가 100 나노미터 이상이며 평균경도 일정하지 않으나 2개의 나노파이버 쌍으로 된 섬유상 나노탄소는 제조가 가능하다.

- 8> 철의 함유율이 20% 미만일 경우에도 2 개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소의 제조는 가능하나 제조 수율이 적히 저하되어 경제적으로 맞지 않다. 제조된 철니켈의 합금 촉매를 이용하여 중공형 극세 탄소섬유를 제조할 경우의 환원분위기는 상기 촉매의 제조조건과 동일하며 온도 및 시간은 각각 섭씨 450~510도, 시간은 30분~12시간의 범위가 바람직 하다.
- 19> 환원온도가 450 도 이하이거나 환원시간이 30 분 미만일 경우 활성금속으로 충분히 환원되지 못하여 제조한 촉매가 전혀 활성을 나타내지 않거나 저 활성을 나타내며, 환원온도가 510 도 이상의 고온이거나 12시간이상인 경우에서 1차적으로 수소환원에 의해서 1 차 세그리게이션 된 합금의 미립자가 다시 소결되어 독립성을 지니지 못하는 융착되는 형태로 되어 2 개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소의 생성이 불가능하다.
- 20> 제조한 일정 비율의 철니켈의 합금촉매를 일정량 알루미나 혹은 석영제의 보트 혹은 플레이트 상에 고르게 분산시키거나 유동층 혹은 기류층의 반응로에 장착한 후, 일산화탄소와 수소의 혼합가스를 촉매 1 밀리 그램 당 0.5~30 sccm (분당 도입되는 cc량), 보다 바람직하기는 1~10 sccm을 도입하면서 일정시간 열처리를 행하여 2 개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상 나노탄소를 제조한다. 이 때 혼합

가스에서 수소의 분압은 20~80 체적 %가 바람직하며, 열처리 온도는 섭씨 500 도에서 700 도가 바람직하다. 열처리 시간은 2 분에서 12 시간, 보다 바람직하기는 20분에서 4시간이 적합하다. 본 발명의 실시예에서 표시한 바와 같이 촉매 1 밀리 그램당 수소분압 20%의 일산화탄소 혼합가스를 3.3sccm 도입하여 2 시간 열처리를 할 경우, 제조 조건에 따라 다르나, 촉매 중량에 대해 섬유상 나노탄소가 4 배에서 120 배의 고수율로 제조하는 것이 가능하였으며, 8 시간 반응에서 2시간 반응의 약 3배 이상의 수율로 2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소를 제조하는 것이 가능하였다.

1) 본 발명에 의하여 생성된 2 개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소의 비교적 표면이 깨끗하며 탄소육각망면의 배열이 섬유축의 방향에 대하여 90~45 도의 각도로 배열한 구조를 나타내었다. 그러나 반응온도가 섭씨 700 도 보다 고온의 경우는 일부 2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소가 생성되나 주로 섬유상의 탄소가 아닌 탄소나노파이클이 형성되었으며, 반응온도가 500 도 미만에서는 극히 소량의 2 개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소가 형되지만 일반적인 헤링본 구조의 단섬유로 이루어진 탄소나노파이버가 형성되었다. 반응시간은 30분 이하일 경우에는 수율이 낮아 경제성이 없었으며, 12시간 이상일 경우에는 더 이상 수율이 증가하지 않았다.

2) 제조한 철 및 철계 합금 촉매 일정량을 알루미나 혹은 석영제의 보트 혹은 플레이트 상에 고르게 분산 장착시킨 후, 일산화탄소와 수소의 혼합가스를 촉매 1 밀리 그램 당 0.5~30 sccm (분당 도입되는 cc 량) 보다 바람직하기는 1~10 sccm을 도입하면서 일정시간 열처리를 행하여 극세 섬유상 나노탄소를 제조한다.

▷ 이 때 혼합가스에서 수소의 분압은 0~25 체적 %가 바람직하며, 열처리 온도는 섭씨 500도에서 700 도, 보다 바람직하기는 철만의 촉매의 경우에는 섭씨 560도에서 섭씨 650도가, 철계 합금 금속의 경우에는 섭씨 540도에서 630도가 바람직하다.

▷ 철/니켈의 질화물 또는 초화물은 수소환원과정에서 1 차적으로 미립화되는 세그리게이션 현상을 겪게 되며 이런 현상에 의해 환원되어진 금속입자는 1 차적으로 분리된 형태로서 일반적으로 육각원통형의 형태로 존재하게 된다. 그러나, 환원 온도 및 합성시의 반응온도가 650 이상인 경우는 세그레게이션 되어 미립화 되어진 활성금속 입자가 다시 소결되어 입자가 커지므로 생성되는 섬유상 나노 탄소의 섬유경이 80 나노미터 이상으로 된다. 그러므로 본 발명에서는 (1)활성 철 입자를 그대로 사용하거나 분산용 금속을 이용하여 보다 작은 철입자로 1차 분리 시킨 후 (2) 합성과정에서 1개의 철 촉매 입자가 2개로 분리되는 과정을 거치게 하여 2 개의 입자가 최근의 거리에서 독립적으로 섬유상 나노탄소를 성장시키면서 성장하는 섬유상 나노탄소가 입자간력 또는 파이로카본에 의해 서로 접착하여 섬유의 폭이 5~500 나노미터의 2 개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소를 형성하는 것이 발명의 핵심적인 요소이다.

▷ 섬유상 나노탄소의 제조 시, 활성 금속 촉매에 반응가스의 열처리 시간은 2 분에서 12 시간, 보다 바람직하기는 2 시간에서 4 시간이 적합하다. 본 연구에서 실시예에서 표시한 바와 같이 촉매 1 밀리 그램당 수소분압 20%의 일산화탄소와의 혼합가스를 3.3sccm 도입하여 1 시간 열처리를 할 경우, 제조 조건에 따라 다르나, 촉매 중량에 대해 섬유상 나노탄소가 4 배 이상 경우에 따라서는 120 배 이상의 고수율로 제조하는 것이 가능하였으며, 8시간 반응에서 3시간 반응의 약3배 이상의 수율로 2 개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소를 제조하는 것도 가능하였다.

3> 본 발명의 2 개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소는, 기존의 섬유상나노탄소와는 달리 5~500 나노미터 및 극히 발달한 흑연구조를 지니고 있으므로, 불투명성 도전재, 전자파 차폐재, 고전도성(열, 전기) 필터로서 적절한 물질로 사용가능하며, 리튬이차전지의 전극재 및 도전재, 전기이중층 캐파시터의 전극재료, 연료전지 및 유기반응용의 촉매담체, 나트리움-황, 공기 전지의 전극재, 태양광전지의 대전방지제 등에의 용도가 기대된다.

37> 이하, 본 발명을 실시예에 의하여 구체적으로 예시하지만 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 반드시 제한되지는 않는다. 실시예 및 비교예에서 부 및 %는 특별히 지정하지 않는 경우 모두 중량부 및 중량%를 의미한다.

28> 실시예 1

29> 섬유상 나노탄소를 제조하기 위하여 다음의 실험을 행하였다. 철촉매를 이용하여 2 개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소 제조용 촉매를 제조하기 위해 일본 와코사제 질산철 (試 1 級, Iron(III) nitrate nonahydrate $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O = 404.00$ (99%, Wako) , mp 35~40°C, d 1.684, sol in water, ethanol, acetone) 36 그램를 용해시킨 후, 침전이 형성될 때까지 암모니움하이드로카보네이트 (시약 1급, Ammonium hydrocarbonate; NH₄HCO₃, 춘세이사제)를 첨가시켰다. 제조한 철의 카보네이트를 여과지에 여과한 후 더운 증류수로 2 회, 에탄올로 1 회 세척하여 여분의 암모니움하이드로카보네이트를 제거한 후 진공 건조기에서 섭씨 80도를 유지하며 8 시간 건조하였다. 건조한 침전물을 석영제의 보트(길이x폭x깊이 = 10x2.5x1.5/mm(외부 값))에 장착한 후 4.5cm 의 내경을 지닌 석영관으로 이루어진 수평로의 중간에 두고 공기를 100 sccm 흘리면서 섭씨 400도에서 5시간 산화처리하여 철의 산화물을 제조하였다. 철산화물을 로내에 그대로 둔 채 30 분간 헬륨 분위기를 유지한 후 수소와 헬륨의

혼합가스 100sccm 사용하여 (수소 분압 : 20%) 500도에서 20 시간 환원처리를 행하여 철 촉매를 5.02 그램 제조하였다. 제조한 촉매는 상온에서 보관하기 위하여 헬륨 분위기에서 상온으로 냉각시킨 후 5 %의 산소를 혼합한 헬륨혼합가스 100sccm을 흘리면서 30분간 수동화 (표면부분 산화) 처리하였다.

30> 상기 제조한 촉매 30mg 을 4.5cm 의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20 체적 %)을 흘리면서 섭씨 500도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매상에 일산화탄소와 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 20 체적%)를 흘리면서 620 도에서 1시간 반응를 행하여 소정량의 (721 mg)의 2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소를 제조하였다.

31> 제조한 2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소 90mg에 10mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 종형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II (CuK α 線, 40KV, 30mA, 스텝회절법))를 사용하여 5° 에서 90° 까지의 회절을 행하여 회절패턴을 구하고, 구한 회절선을 일본학술진흥회법(학진법; 오오타니스기오 등 저, 탄소섬유, 일본 근대편집사, 동경, 1983 년)을 이용하여 탄소 육각망면의 면간거리 (d_{002})와 적층의 크기 (L_{c002})를 구하여 표 1에 나타내었다. 또한 질소 비이티(N2 BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 엠제이에이치(MJH)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

<32> 제조한

2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소의 조직 및 섬유형태를 알기 위하여, 고분해 주사형 전자현미경(Jeol, JSM 6700) 및 투과형 전자 현미경(Jeol, JEM 200EX)의 관찰을 행하여 촬영한 사진을 도면 1 및 도면 2에 나타내었다. 제조한 2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소는 섬유축 방향에 대하여 90도 내지 60도의 경사진 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 플레이트리트 구조를 지닌 섬유 2본이 서로 2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소를 이루고 있음을 알 수 있다. 섬유 폭의 측정은 320만배로 확대한 투과형 전자현미경의 모니터를 이용하여 모니터 상의 섬유 100개를 무작위 선정하여 직경을 측정하여 환산한 후 이를 평균하여 측정하였다. 측정한 섬유의 섬유 폭은 평균 144nm 나타내었다.

- 3> 섬유의 형태를 나타내는 에스펙트비(Aspect ratio)는 20 이상임을 알 수 이었다.
- 4> 실시예 2
- 5> 섬유상 나노탄소를 제조하기 위하여 다음의 실험을 행하였다. 실시예 1의 방법으로 제조한 철과 니켈(철/니켈 중량비 5/5)의 합금 촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매를 제조하기 위해 일본 와코사제 질산철 (試 1 級, Iron(III) nitrate nonahydrate $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O = 404.00$ (99%, Wako), mp 35~40°C, d 1.684, sol in water, ethanol, acetone) 18.0과 일본 와코사제 질산니켈(Nickel (II) nitrate hexahydrate $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O = 290.79$ (98%, Wako), mp 56.7°C, d 2.05, bp 137, sol in 0.4 part water, in alcohol, Ni content 20.19% (Nickel Ni = 58.71) 12.9g 을 종류수 200ml 첨가하여 용해시킨 후, 침전이 형성될 때까지 암모니움하이드로카보네이트 (시약 1급, Ammonium hydrocarbonate; NH₄HCO₃, 준세이사제)를 첨가시켰다. 제조한 철-니켈의 카보네이트를 여과지에 여과한 후 더운 종류수로 2회, 에탄올로 1회 세척하여 여분의 암모니움하이드로카보네이트를 제거한 후 진공 건조기에서 섭씨 80도를 유지하며 8

시간 건조하였다. 건조한 침전물을 석영제의 보트(길이x폭x 깊이=10x2.5x1.5/mm(외부값))에 장착한 후 4.5cm 의 내경을 지닌 석영관으로 이루어진 수평로의 중간에 두고 공기를 100 sccm 흘리면서 섭씨 400 도에서 5 시간 산화처리하여 철-니켈의 산화물을 제조하였다. 철-니켈산화물을 로내에 그대로 둔 채 30분간 헬륨 분위기를 유지한 후 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm 사용하여 (수소 분압 : 20%)500 도에서 20 시간 환원처리를 행하여 철-니켈(철/니켈: 5/5) 촉매를 4.9 그램 제조하였다. 제조한 촉매는 상온에서 보관하기 위하여 헬륨 분위기에서 상온으로 냉각시킨 후 5 %의 산소를 혼합한 헬륨혼합가스 100sccm 을 흘리면서 30 분간 수동화(표면 부분산화) 처리하였다.

- ⑥ 상기 제조한 촉매 30mg을 4.5cm 의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20 체적 %)을 흘리면서 섭씨 480도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매상에 일산화탄소와 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 20 체적%)를 흘리면서 600도에서 1시간 반응을 행하여 소정량의 (445 mg)의 2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소를 제조하였다.
- ⑦ 제조한 섬유상 나노탄소 90mg에 10mg의 표준 실리콘을 첨가한 후, 리가쿠사제 종형 광각 엑스선 회절장치 (Rigaku Geigerflex II (CuK α 線, 40KV, 30mA, Stepwise Method))를 사용하여 5° 에서 90° 까지의 회절을 행여하 회절선을 구하고, 구한 회절선을 학술진흥회법(오오타니 스기오 등 저, 탄소섬유, 일본근대편집사, 동경, 1983년)을 이용하여 탄소육각망면의 면간거리 (d002)와 적층의 크기 (Lc002)를 구하여 표 1 에 나타내었다. 또한 질소 비이티(N2 BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1 에 정리하였다.

> 제조한 2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소의 조직 및 섬유형태를 알기 위하여, 고분해 주사형 전자현미경(Jeol, JSM 6700) 및 투과형 전자 현미경(Jeol, JEM 200EX)의 관찰을 행하였다. 제조한 2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소는 섬유축 방향에 대하여 90 도 내지 60 도의 경사진 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 플레이트 리트 구조를 지닌 섬유 2 본이 서로 2 개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소를 이루고 있음을 알 수 있다. 섬유 폭의 측정은 320 만 배로 확대한 투과형 전자현미경의 모니터를 이용하여 모니터 상의 섬유 100 개를 무작위 선정하여 직경을 측정하여 환산한 후 이를 평균하여 측정하였다. 측정한 섬유의 섬유 폭은 평균 67nm 나타내었다.

39> 비교예 1

40> 실시예 1에서 제조한 촉매 30mg 을 4.5cm 의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20 체적%)을 흘리면서 섭씨 500 도에서 2 시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에칠렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 80 체적%)를 흘리면서 620도에서 1시간 반응를 행하여 소정량의 (880mg)의 섬유상 나노탄소를 제조하였다.

41> 제조한 섬유상 나노탄소는 질소 비이티(N2 BET)법으로 등온곡선을 구한 후 이를 듀비닌(Dubinin)식으로 계산한 비표면적을 역시 표 1에 정리하였다.

42> 제조한 섬유상 나노탄소의 조직 및 섬유형태를 알기 위하여, 고분해 주사형 전자현미경(Jeol, JSM 6700) 및 투과형 전자 현미경 (Jeol, JEM 200EX)의 관찰을 행하였다. 제조한 섬유상 나노탄소는 1 개의 섬유상 탄소로 구성되어 있으며 섬유축 방향의 직각 방향으로 탄소의 육각망면이 배열하고 있는 구조(칼럼 구조, Columnar structure)로서 2 개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소와는 전혀 다른 구조를 지니고 있었다.

> 섬유경의 측정은 320 만 배로 확대한 투파형 전자현미경의 모니터를 이용하여 모니터 상의 섬유 100 개를 무작위 선정하여 직경을 측정하여 환산한 후 이를 평균하여 측정하였다. 측정한 섬유의 섬유경은 평균 185 nm 를 나타내었다. 특히 섬유경이 300nm를 넘는 섬유도 상당량 분포하고 있음을 알 수 있었다.

> 비교예 2

>> 상기 실시예 2에서 제조한 철/니켈 중량비 5/5)의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20체적 %)을 흘리면서 480도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에칠렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 50 체적%)를 흘리면서 섭씨 430도에서 2시간 반응를 행하였으나 섬유상 나노탄소는 거의 생성되지 않았다.

>> 비교예 3

>>> 상기 실시예 2에서 제조한 철/니켈 중량비 5/5 의 합금촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매 30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20 체적 %)을 흘리면서 480도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 일산화탄소과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 20 체적%)를 흘리면서 섭씨 720도에서 1시간 반응를 행하여 소정량의 (80mg)의 나노탄소를 제조하였다. 제조한 나노탄소는 거의 대부분이 섬유상이 아닌 나노입자 상의 탄소임을 알 수 있었다.

<48> 비교예 4

9> 상기 실시예 1에서 제조한 철 촉매를 이용하여 섬유상 나노탄소 제조용 촉매 30mg 을 4.5cm 의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20 체적 %)을 흘리면서 400 도에서 2 시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 일산화탄소와 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 20 체적%)를 흘리면서 섭씨 680 도에서 1시간 반응를 행하였으나 나노탄소가 생성되지 않았다.

50> 비교예 5

51> 실시예 1의 촉매제조 방법으로 제조한 철 촉매를 사용하여 촉매 30mg을 4.5cm의 내경을 지닌 석영관의 중간부에 장착한 후, 촉매 제조시 사용한 수평로를 사용하여 수소와 헬륨의 혼합가스 100sccm(수소분압 20 체적 %)을 흘리면서 700 도에서 2시간 환원처리를 행하였다. 환원한 촉매 상에 에칠렌과 수소의 혼합가스 200sccm (수소분압 20 체적%)를 흘리면서 섭씨 600 도에서 2 시간 반응를 행하였으나 나노탄소는 형성되지 않았다.

<52>

표 1

	엑스선 회절 성질		N2 BET 표면적 (m ² /g)	섬유경 (nm)
	d002 (nm)	Lc(002) (nm)		
실시예 1	0.3360	28	84	144
실시예 2	0.3364	24	124	67
비교예 1	0.3371	10	99	185
비교예 2	—	—	—	—
비교예 3	—	—	—	—
비교예 4	—	—	—	—
비교예 5	—	—	—	—

【발명의 효과】

» 이상의 설명과 같이, 본 발명에 의해 현재까지 제조가 극히 난이한 것으로 알려진 섬유 폭이 5~500 나노미터의 연속된 중공을 지니지 않는 2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상 나노탄소 및 그 제조가 가능하며, 제조한 2 개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소는 섬유상 나노 탄소로서 첨가량에 따라 불투명성 잉크, 필름, 복합재, 전자파 차폐재 등의 응용이 가능하며, 나아가서 연료전지, 일반 유기화학반응용의 촉매 담체, 리튬이온전지 및 고용량캐파시터, 공기전지의 전극재 혹은 촉매담체 재료로도 사용이 가능하다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

일방향 또는 양방향으로 성장하는 중심축을 지닌 탄소의 육각망면 및 그 적층구조로 이루어진 것을 특징으로 하는 섬유상 탄소에 있어, 탄소의 함유량이 97종량% 이상, (2) 섬유경이 5.5 ~ 550 nm, (3) 에스펙트비(섬유길이/섬유경)가 10이상 (3) 섬유의 내부에 탄소나노튜브와 같은 연속된 중공을 지니지 않는 섬유상 탄소, (4) 2개의 탄소 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상 나노탄소

【청구항 2】

청구항 1의 섬유상 나노탄소의 제조과정에서, 철(Fe)을 주반응 촉매로, 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn), 몰리브덴(Mo)을 분산용 금속로 사용하여 제조한 철 및 철의 합금을, 2 개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상 나노탄소 제조용 촉매로 사용하는 방법.

【청구항 3】

청구항 1 및 2 의 2 개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상 나노탄소의 제조법으로서, 청구항 2 의 촉매를 제조촉매로 사용하여 수평 및 수직의 로를 이용하여 제조한 금속 촉매를 일정량 사용하여, 일산화탄소와 수소의 혼합가스를 촉매 1밀리 그램 당 0.5~ 30 sccm (분당 도입되는 cc량) 을 도입하면서 일정시간 열처리를 행하여 청구항 1 의 2 개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상 나노탄소를 제조하는 방법.

【청구항 4】

청구항 1의 섬유상 나노탄소의 제조 시 탄화수소 및 수소의 혼합가스에서 수소의 분압은 0~25 체적 %의 혼합가스를 사용하여 열처리 온도는 섭씨 500 도에서 700도의 범위에서 2분에서 12시간 열처리하여 섬유상 나노탄소를 제조하는 방법.

【청구항 5】

청구항 2의 측매의 제조법에서 금속의 합금의 종류 및 비율이, 니켈과 철 철의 경우는 니켈 /철의 중량비로 0 / 1.0~0.8/0.2의 합금이, 이하 코발트/철, 망간/철 및 몰리브덴/철의 경우 모두중량비로 0 / 1.0~0.8 / 0.2 의 조성 금속 물질을 사용하는 방법.

【도면】

【도 1】

실시예 1에 의해 제조한 2개의 나노파이버 쌍으로 이루어진 섬유상나노탄소의
고분해주사형전자현미경 사진

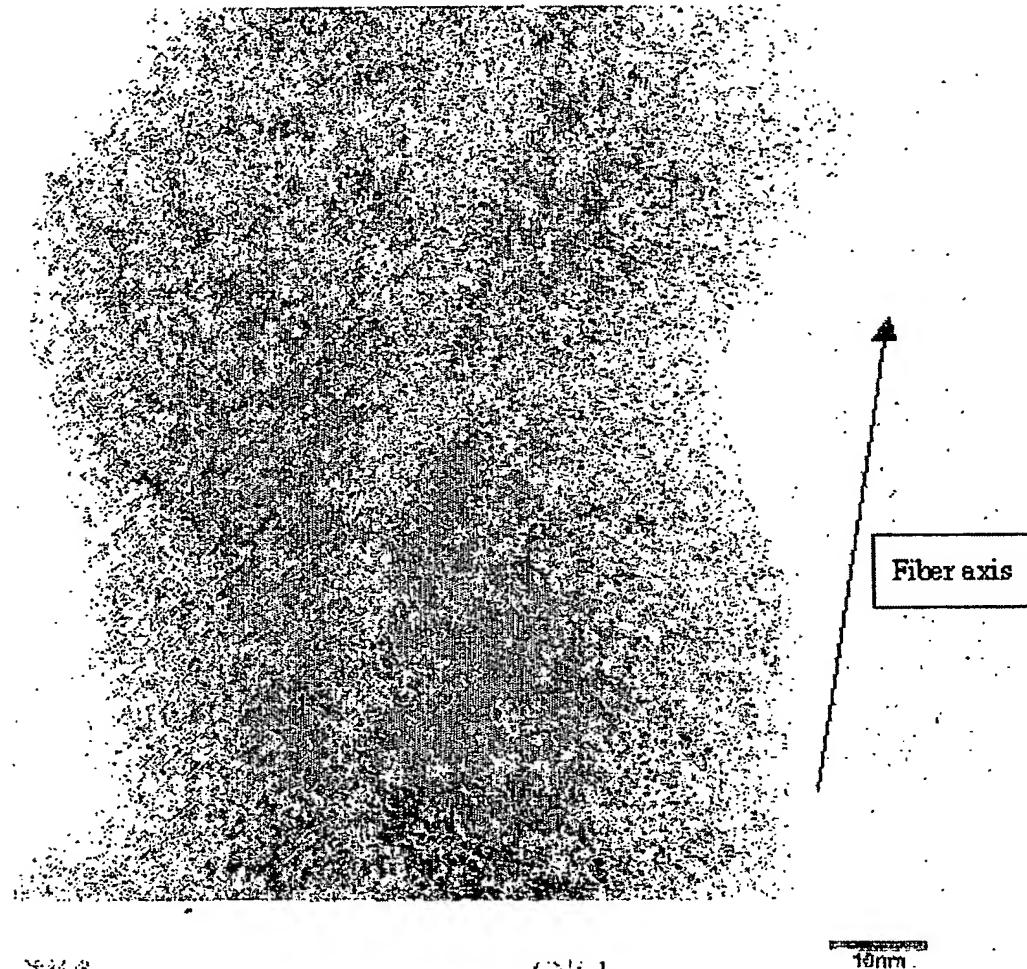


0063641

출력 일자: 2003/10/25

【도 2】

실시예 1에 의해 제조한 섬유상 나노탄소의 고분해투과형전자현미경 사진



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.